

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-302936

(P2001-302936A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 L 101/10

C 0 8 L 101/10

4 J 0 0 2

23/22

23/22

23/26

23/26

71/02

71/02

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-222363 (P2000-222363)

(71) 出願人 000002174

(22) 出願日 平成12年 7 月 24 日 (2000. 7. 24)

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(31) 優先権主張番号 特願2000-36961 (P2000-36961)

(72) 発明者 俵頭 俊司

京都市南区上鳥羽上調子町 2-2 積水化

(32) 優先日 平成12年 2 月 15 日 (2000. 2. 15)

学工業株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 牧野 耕三

京都市南区上鳥羽上調子町 2-2 積水化

学工業株式会社内

(72) 発明者 仁木 章博

大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学

工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 優れた熱伝導性と共に、優れた強度と密着性をも併せ持つ高熱伝導性の樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 一分子中に 2 個以上の加水分解性シリル基を有する加水分解性シリル基含有化合物 (A)、前記加水分解性シリル基含有化合物 (A) を架橋させるための架橋性化合物 (B)、及び、熱伝導性充填材 (C) からなることを特徴とする熱伝導性樹脂組成物。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一分子中に2個以上の加水分解性シリル基を有する加水分解性シリル基含有化合物(A)、前記加水分解性シリル基含有化合物(A)を架橋させるための架橋性化合物(B)、及び、熱伝導性充填材(C)からなることを特徴とする熱伝導性樹脂組成物。

【請求項2】 加水分解性シリル基含有化合物(A)は、アルコキシシリル基が、ポリアルキレングリコール、又はポリイソブチレン中に置換して存在する加水分解性シリル基含有ポリマーである請求項1記載の熱伝導性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた熱伝導性と柔軟で形状追従性を有する成形物を与えることが出来る熱伝導性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】柔軟性を備えた熱伝導性樹脂組成物として、これまで、シリコーンゴムやシリコーンオイルをベースとした材料に、比較的熱伝導性の高い充填材を充填させた組成物が知られている。このような組成物は、例えば、電気・電子部品等の発熱体と放熱フィンとの間に介在させ、電気・電子部品からの発熱を放熱させる目的で使用されている。

【0003】このような組成物は、例えば、電子部品の発熱体と放熱フィンとの間に使用した場合等、柔軟で形状追従性は高く発熱体に密着する半面、強度が弱いために取扱時に破損する恐れがあった。

【0004】上記問題点を改良するために、上記熱伝導性樹脂組成物にガラス繊維等で補強したシート等が提案されているが(特開平7-14950号公報等)、補強材等を使用するため製造プロセスが複雑になり、またコストも上昇するという問題があった。

【0005】また、このような組成物は、熱伝導性を上げるために樹脂に熱伝導性フィラーを大量に充填しなければならず、充填量に従い、熱伝導性樹脂組成物と発熱体との密着性が低下し、剥離する恐れが生じるという欠点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記現状に鑑み、本発明は、優れた熱伝導性と共に、優れた強度と密着性をも併せ持つ高熱伝導性の樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の熱伝導性樹脂組成物は、一分子中に2個以上の加水分解性シリル基を有する加水分解性シリル基含有化合物(A)、上記加水分解性シリル基含有化合物(A)を架橋させるための架橋性化合物(B)、及び、熱伝導性充填材(C)からなるものである。以下に本発明の詳細を説明する。

2

【0008】上記加水分解性シリル基としては特に限定されず、例えば、ケイ素原子にアルコキシル基を結合させたもの、ケイ素原子にオキシム基を結合させたもの、ケイ素原子にアルケニルオキシ基を結合させたもの、ケイ素原子にアセトキシ基を結合させたもの、ケイ素原子にハロゲン基を結合させたもの等が挙げられるが、中でも、得られる樹脂組成物の貯蔵安定性の観点から、ケイ素原子にアルコキシル基を結合させたアルコキシシリル基が好ましい。

【0009】さらに、上記加水分解性シリル基含有化合物(A)は、得られる熱伝導性樹脂組成物の粘度設計のし易さ、硬化後の凝集力と被着物への粘着性のバランスを両立出来る点等から、加水分解性シリル基含有ポリマーであることが好ましい。

【0010】上記加水分解性シリル基含有ポリマーとしては特に限定されず、例えば、加水分解性シリル基が、プロピレングリコールやエチレングリコール等のアルキレングリコールをユニットとするポリアルキレングリコール、ポリイソブチレン、エステル結合を持つポリエステル、アミド結合を持つポリアミド、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリオレフィン等のポリマー中に置換して存在するものが挙げられ、これらの共重合体を用いても良い。

【0011】上記ポリマー中でも特に、ポリアルキレングリコール、又はポリイソブチレン中に置換して存在するものが、熱伝導性充填材を高い割合で配合した際、樹脂組成物の強度、被着物への密着性に優れ、又、製造時の均一混練を行い易いという点で好ましい。

【0012】上記加水分解性シリル基含有ポリマーの分子量としては特に限定されず、例えば、4千〜3万のものが好ましく、特に1万〜3万で分子量分布(Mw/Mn)が1.6以下のものが扱いやすく好ましい。

【0013】上記アルコキシシリル基としては、例えば、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基等が挙げられ、また、アルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

【0014】上記アルコキシシリル基が、ジアルコキシシリル基、又はトリアルコキシシリル基である場合、同じアルコキシル基を用いても良いし、異なるアルコキシル基を組み合わせ用いても良い。上記アルコキシシリル基の上記ポリマーへの置換位置は、ポリマー末端に位置していても良いし、ポリマーの側鎖に位置していても良い。また、ポリマー末端と側鎖の両方に位置していても良い。

【0015】上記加水分解性シリル基含有化合物(A)としては、例えば、商品名「MSポリマー」(ポリプロピレングリコール系)で、MSポリマーS-203、S

(3)

3

ー303、S-903；商品名「サイリルポリマー」で、サイリルSAT-200、MA-403、MA-447；商品名「エピオンポリマー」（ポリイソブチレン系）で、EP103S、EP303S、EP505S等が鐘淵化学工業から市販されている。また、商品名「エクセスター」（ポリプロピレングリコール系）で、ESS-2410、ESS-2420、ESS-3630等が旭硝子工業から市販されている。

【0016】上記加水分解性シリル基含有化合物（A）の粘度は特に限定されないが、10cps～10000cpsの範囲が好ましい。粘度が10cps未満では、充填材を混練・混合させる際に剪断が伝わらず、充填材粒子同士が凝集したり、ペース樹脂中に均一に分散せず混ざりにくくなり、10000cpsを超えると粘度が高くなり過ぎて、充填量が分散せず混ざりにくくなる。

【0017】本発明に用いられる架橋性化合物（B）は、加水分解性シリル基含有化合物（A）を架橋するために用いられるものであり、加水分解性シリル基含有化合物（A）の架橋を空気中の湿気で促進させ又は触媒作用を示すものであれば、特に限定されず例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサライド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫フタレート、ビス（ジブチル錫ラウリン酸）オキサライド、ジブチル錫ビスアセチルアセトネート、ジブチル錫ビス（モノエステルマレート）、オクチル酸錫、ジブチル錫オクトエート、ジオクチル錫オキサライド等の錫化合物、テトラ-*n*-ブトキシチタネート、テトライソプロポキシチタネート等のチタネート系化合物、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のアミン塩や、他の酸性触媒及び塩基性触媒等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を併用出来る。

【0018】上記加水分解性シリル基含有化合物（A）と上記架橋性化合物（B）との配合割合は特に限定されないが、例えば、加水分解性シリル基含有化合物（A）100重量部に対して、架橋性化合物（B）0.01～20重量部の割合で配合されていることが好ましい。

【0019】上記架橋性化合物（B）が、0.01重量部より少ない場合、加水分解性シリル基含有化合物（A）の硬化速度が著しく低下し、実用に適さなくなり、20重量部を超えると、硬化速度は充分早くなるが、硬化後のバルクへの影響が著しく現れるようになり、充分な接着力を得ることが困難になる。

【0020】本発明で使用する熱伝導性充填材（C）としては、通常、熱伝導性樹脂組成物中に配合されるものが挙げられ、例えば、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化チタン等の酸化物類；窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の窒化物類；炭化ケイ素等の炭化物類；銅、銀、鉄、アルミニウム、ニッケル等の金属充填材；チタン等の金属合金充填材；ダイヤモンド、炭素繊維、カーボンブラック等の炭素系充填材；石英、石英ガラス等のシリカ粉類等が用いられる。

4

また、無機充填材粒子に銀や銅等や炭素材料を表面被覆したもの、金属充填材粒子に無機材料や炭素材料を表面被覆したものを使用しても良い。これらは単独又は2種類以上を併用出来る。

【0021】上記熱伝導性充填材（C）としては、これらの充填材とベースとなる樹脂との親和性を向上させるためにシラン処理等の各種表面処理を行った充填材を用いても良い。また、粒子形状についても特に限定されるものではなく、球状、針状、繊維状、鱗片状、樹枝状、平板状、不定形等が用いられる。

【0022】上記熱伝導性充填材（C）の配合量は、通常は、5～90体積%が好ましく、より好ましくは20～80体積%である。熱伝導性充填材の含有量が20体積%未満であると効率的な熱伝導性を得ることが出来ず、80体積%を超えると組成物の硬度が高くなってしまい、放熱部材の表面の凹凸への密着追従性が悪く接触熱抵抗が増大し効率的な熱伝導性が得られなくなる。

【0023】本発明の熱伝導性樹脂組成物には、必要に応じて物性調整剤、可塑剤、着色剤、難燃剤等が添加されても良い。上記物性調整剤として、各種シランカップリング剤が挙げられ、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を併用出来る。

【0024】本発明の熱伝導性樹脂組成物には、更に、柔軟性を保つために可塑剤を配合することが好ましい。上記可塑剤として、例えば、リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類；グリセリンモノオレイル酸エステル等の脂肪酸一塩基酸エステル類；アジピン酸ジオクチル等の脂肪酸二塩基酸エステル類；プロピレングリコール類やエチレングリコール類等のポリエーテル類；ポリ α オレフィン等の液状炭化水素類；クロロフルオロカーボン類；シリコンオイル等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を併用出来る。上記可塑剤の配合量は特に限定されないが、多過ぎると樹脂組成物の強度が低下し又、少な過ぎると被膜の柔軟化の効果が発現しにくくなるので、樹脂組成物の合計体積中、10～80体積%の範囲が好ましく、より好ましくは、20～70体積%である。

【0025】本発明の熱伝導性樹脂組成物には、その他必要に応じて、タレ防止剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、溶剤、香料、顔料、染料等が添加されても良い。

【0026】本発明の熱伝導性樹脂組成物を製造するために、加水分解性シリル基含有化合物（A）、架橋性化

50

(4)

5

合物 (B) 及び熱伝導性充填材 (C) 並びに必要に応じて、その他成分を混練・混合させる方法としては例えば、混練機、押出機、ミキサー、ロール、ニーダー、攪拌機等の一般的な装置を用いることが出来る。また、必要に応じて、混練・混合時に装置内を減圧、脱気しても良い。

【0027】(作 用) 本発明によれば、ベースとなる樹脂として、加水分解性シリル基含有化合物 (A) を用い、上記加水分解性シリル基含有化合物 (A) を架橋させるための化合物を使用することにより、作業上十分な強度を持ち、密着性や柔軟・形状追従性のある熱伝導性樹脂組成物とすることが出来る。

【0028】

【発明の実施の形態】 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。

【0029】(実施例1) 加水分解性シリル基含有化合物 (A) として、MS ポリマー S 303 (鍾淵化学工業社製) 100 重量部、架橋性化合物 (B) として、錫系触媒 SB-65 (三共有機合成社製) 1 重量部、及び熱伝導性充填材 (C) として、窒化ホウ素 SGP (電気化学工業社製) 150 重量部を、脱泡攪拌機を用いて均一混合を行い、熱伝導性樹脂組成物を調製後、型に流し込み室温で40時間以上放置硬化させ、シート状の熱伝導性樹脂組成物を得た。

【0030】(実施例2) 熱伝導性充填材 (C) を、230 重量部にしたこと以外は、実施例1と同様の配合及び方法でシート状の熱伝導性樹脂組成物を得た。

【0031】(実施例3) 熱伝導性充填材 (C) を、酸化アルミニウム AL-33 (住友化学工業社製) 390 重量部にしたこと以外は、実施例1と同様の配合及び方法でシート状の熱伝導性樹脂組成物を得た。

【0032】(実施例4) 加水分解性シリル基含有化合物 (A) を、エピオンポリマー EP505S (鍾淵化学工業社製) 100 重量部、架橋性化合物 (B) を錫系触媒 SB-65 (三共有機合成社製) 2 重量部にしたこと以外は実施例2と同様の配合、方法で組成物を調製した後、200℃にて硬化させる共に、プレスしてシート状の熱伝導性樹脂組成物を得た。

【0033】(実施例5) 加水分解性シリル基含有化合物 (A) を、MS ポリマー S 303 (鍾淵化学工業社

6

製) 50 重量部、架橋性化合物 (B) を錫系触媒 SB-65 (三共有機合成社製) 1 重量部、熱伝導性充填材 (C) として、窒化ホウ素 SGP (電気化学工業社製) 150 重量部、さらに可塑剤として、D2000 (日本油脂社製; ポリプロピレングリコール) 50 重量部を組成物として、実施例1と同様の方法にてシート状の熱伝導性樹脂組成物を得た。

【0034】(実施例6) 加水分解性シリル基含有化合物 (A) を、エピオンポリマー EP505S (鍾淵化学工業社製) 50 重量部、架橋性化合物 (B) を錫系触媒 SB-65 (三共有機合成社製) 1 重量部、及び熱伝導性充填材 (C) として、窒化ホウ素 SGP (電気化学工業社製) 230 重量部、可塑剤として、D2000 (日本油脂社製; ポリプロピレングリコール) 50 重量部としたこと以外は実施例4と同様の方法でシート状の熱伝導性樹脂組成物を得た。

【0035】(比較例1) 樹脂分として、シリコーンゴム KE12 (信越化学工業社製) 100 重量部、及びシリコーンゴム硬化剤 CAT-RM (信越化学工業社製) 1 重量部を用い、熱伝導性充填材 (C) として、窒化ホウ素 SGP (電気化学工業社製) 150 重量部を、上記樹脂分と共に脱泡攪拌機を用いて均一に混合されるまで攪拌を行い、組成物を調製した後、型に流し込み室温で40時間以上、放置硬化させてシート状の熱伝導性樹脂組成物を得た。

【0036】<評 価> 各実施例、比較例で得られた組成物について、熱伝導率、表面硬度、引張強度、初期粘着力について性能評価試験を行った。熱伝導率は、京都電子工業社製 QTM-D3 にて測定を行った。表面硬度は、JIS K 6253 に準拠し、高分子計器社製アスカーゴム硬度計 A 型にて測定を行った。引張強度については、JIS K 6251 に準拠し、ダンベル状 1 号形に打ち抜き、万能引張試験機にて、引張速度 50 mm/min の条件で引張試験を行った。初期粘着力については、JIS Z 0237 に準拠し、SUS304 板にて 25 mm 幅で貼り合わせ、23℃で20分間放置した後、180℃方向、引張速度 50 mm/min の条件で剥離し、その剥離強度を測定した。以上の結果を表 1、2 に示した。

【0037】

【表1】

40

(5)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
熱伝導率 (W/m・K)	1.78	3.52	1.34	2.24
表面強度 (710/-9A)	68	80	62	52
引張強度 (MPa)	3.41	3.38	3.50	4.25
初期粘着力 (N/25mm)	0.33	0.25	0.37	0.41

【0038】

【表2】

	実施例 5	実施例 6	比較例 1
熱伝導率 (W/m・K)	3.13	1.96	1.10
表面強度 (710/-9A)	55	45	93
引張強度 (MPa)	2.78	3.05	2.49
初期粘着力 (N/25mm)	0.31	0.51	0.15

【0039】

20 【発明の効果】本発明の熱伝導性樹脂組成物は、優れた熱伝導率と柔軟・形状追従性を有するだけでなく強度に優れているため、ガラス繊維やガラスクロス等を使用しなくても良い。従って、製造方法も複雑にならずコストも上がることがなく作業性を確保した組成物を得ることが出来、密着性にも優れているため、電気・電子部品等の発熱体の放熱用途等に使用したとき、効率的な放熱を行う材料とすることが可能である。

BEST AVAILABLE COPY

(6)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BB011 BB181 BB201 BC021
BG041 BG051 CF111 CG021
CH051 CL071 DA017 DA037
DA077 DA087 DA097 DC007
DE077 DE097 DE137 DE147
DF017 DJ007 DJ017 DK007
DL007 EC076 EG046 EN136
EZ036 EZ046 FA047 FB077
FD017 FD156 FD200 FD207
GQ00